

JP03/13320

PCT/JPC3/13320

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

17.10.03

RECEIVED

04 DEC 2003

WIPO

PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2002年10月18日

出 願 番 号
Application Number: 特願2002-304410
[ST. 10/C]: [JP2002-304410]

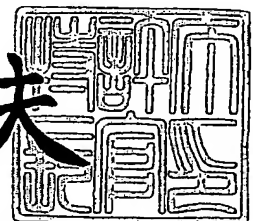
出 願 人
Applicant(s): 三菱住友シリコン株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年11月20日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2003-3095916

【書類名】 特許願

【整理番号】 P02ML055K

【提出日】 平成14年10月18日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 G01B 7/00

【請求項の数】 5

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都港区芝浦一丁目 2 番 1 号 三菱住友シリコン株式会社内

 【氏名】 栗田 一成

【特許出願人】

 【識別番号】 302006854

 【氏名又は名称】 三菱住友シリコン株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100085372

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 須田 正義

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 003285

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 図面 1

 【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 シリコン単結晶インゴットの点欠陥分布を測定する方法

【特許請求の範囲】

- 【請求項 1】 (a) シリコン融液から引上げ速度を変えて引上げられたシリコン単結晶インゴットを軸方向に前記単結晶インゴット中心軸を含むように切断して、領域 [V]、領域 [Pv]、領域 [Pi] 及び領域 [I] を含む測定用サンプルを作製する工程と、
- (b) 前記測定用サンプルを前記インゴット中心軸に対して対称となるように 2 分割して第 1 及び第 2 サンプルを作製する工程と、
- (c) 第 1 遷移金属が 1 ～ 1 0 0 0 p p m の濃度で溶解している第 1 遷移金属溶液を前記第 1 サンプルの表面に塗布して金属汚染する工程と、
- (d) 前記第 1 遷移金属と異なる第 2 遷移金属が 1 ～ 1 0 0 0 p p m の濃度で溶解している第 2 遷移金属溶液を前記第 2 サンプルの表面に塗布して金属汚染する工程と、
- (e) 前記金属汚染された第 1 及び第 2 サンプルをアルゴン、窒素、酸素、水素、又はそれらの混合ガス雰囲気下、6 0 0 ℃ ～ 1 1 5 0 ℃ で 0. 5 時間 ～ 3 0 時間熱処理して前記第 1 及び第 2 サンプル表面にそれぞれ塗布した第 1 及び第 2 遷移金属を前記サンプル内部に拡散させる拡散熱処理工程と、
- (f) 前記熱処理された第 1 及び第 2 サンプル全体における再結合ライフタイムをそれぞれ測定する工程と、
- (g) 前記 (f) 工程の測定結果の鉛直方向の測定値を重ね合わせる工程と、
- (h) 前記 (g) 工程の測定結果から、領域 [Pi] と領域 [I] の境界及び領域 [V] と領域 [Pv] の境界をそれぞれ規定する工程と

を含むシリコン単結晶インゴットの点欠陥分布を測定する方法。

但し、領域 [V] は空孔型点欠陥が優勢であって過剰な空孔が凝集した欠陥を有する領域、領域 [Pv] は空孔型点欠陥が優勢であって空孔が凝集した欠陥を有しない領域、領域 [Pi] は格子間シリコン型点欠陥が優勢であって格子間シリコンが凝集した欠陥を有しない領域及び領域 [I] は格子間シリコン型点欠陥が優勢であって格子間シリコンが凝集した欠陥を有する領域である。

【請求項 2】 第 1 遷移金属が Cu 又は Fe であって、第 2 遷移金属が Ni 又は Co である請求項 1 記載の測定方法。

【請求項 3】 (e)工程における第 1 遷移金属及び第 2 遷移金属の拡散熱処理を 600℃～1150℃で 0.5 時間～24 時間熱処理する請求項 1 記載の測定方法。

【請求項 4】 (f)工程における再結合ライフタイム測定を LM-PCD (レーザ/マイクロ波光導電率減衰法) を用いて測定する請求項 1 記載の測定方法。

【請求項 5】 第 2 サンプルに金属汚染させる第 2 遷移金属が Ni であるとき、(e)工程で熱処理された第 2 サンプル表面を選択エッチングする工程を更に含む請求項 1 又は 2 記載の測定方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、チョクラルスキー法（以下、CZ法という。）により引上げられたシリコン単結晶インゴット（以下、インゴットという。）内に形成される真性点欠陥の欠陥分布を測定する方法に関する。更に詳しくは、無欠陥領域シリコンウェーハの製造を容易にするシリコンウェーハの真性点欠陥の欠陥分布評価方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

近年の半導体集積回路の超微細化にともないデバイスの歩留まりを低下させる要因として、シリコン単結晶インゴットの結晶成長中に形成される結晶成長時導入欠陥である結晶に起因したパーティクル (Crystal Originated Particle、以下、COPという。) や、酸化誘起積層欠陥 (Oxidation Induced Stacking Fault、以下、OISFという。) の核となる酸素析出物の微小欠陥や、或いは侵入型転位 (Interstitial-type Large Dislocation、以下、L/Dという。) の存在が挙げられている。

COPは、鏡面研磨されたシリコンウェーハをアンモニアと過酸化水素の混合

液でSC-1洗浄すると、ウェーハ表面に出現する結晶起因のピットである。このウェーハをパーティクルカウンタで測定すると、このピットがパーティクル（Light Point Defect、LPD）として検出される。COPは電気的特性、例えば酸化膜の経時絶縁破壊特性（Time Dependent dielectric Breakdown、TDDB）、酸化膜耐圧特性（Time Zero Dielectric Breakdown、TZDB）等を劣化させる原因となる。またCOPがウェーハ表面に存在するとデバイスの配線工程において段差を生じ、断線の原因となり得る。そして素子分離部分においてもリーク等の原因となり、製品の歩留りを低くする。

【0003】

OISFは、結晶成長時に形成される微小な酸素析出が核となっていると考えられ、半導体デバイスを製造する際の熱酸化工程等で顕在化する積層欠陥である。このOISFは、デバイスのリーク電流を増加させる等の不良原因になる。L/Dは、転位クラスタとも呼ばれたり、或いはこの欠陥を生じたシリコンウェーハをフッ酸を主成分とする選択エッチング液に浸漬すると方位を持ったエッチングピットを生じることから転位ピットとも呼ばれる。このL/Dも、電気的特性、例えばリーク特性、アイソレーション特性等を劣化させる原因となる。

以上のことから、半導体集積回路を製造するために用いられるシリコンウェーハからCOP、OISF及びL/Dを減少させることが必要となっている。

【0004】

このCOP、OISF及びL/Dを有しない無欠陥のインゴット及びこのインゴットからスライスされたシリコンウェーハが開示されている（例えば、特許文献1及び2参照。）。この無欠陥のインゴットは、インゴット内での空孔型点欠陥の凝集体及び格子間シリコン型点欠陥の凝集体がそれぞれ検出されないパーフェクト領域を[P]とすると、パーフェクト領域[P]からなるインゴットである。パーフェクト領域[P]は、インゴット内で空孔型点欠陥が優勢であって過飽和な空孔が凝集した欠陥を有する領域[V]と、格子間シリコン型点欠陥が優勢であって過飽和な格子間シリコンが凝集した欠陥を有する領域[I]との間に介在する。

【0005】

また、点欠陥が凝集した欠陥を有しないパーフェクト領域 [P] が空孔型点欠陥が優勢である領域 [Pv] と、格子間シリコン型点欠陥が優勢である領域 [Pi] とに分類されることが示される（例えば、特許文献3参照。）。領域 [Pv] は領域 [V] に隣接し、かつ O I S F 核を形成し得る最低の空孔型点欠陥濃度未満の空孔型点欠陥濃度を有する領域である。領域 [Pi] は領域 [I] に隣接し、かつ侵入型転位を形成し得る最低の格子間シリコン型点欠陥濃度未満の格子間シリコン型点欠陥濃度を有する領域である。

パーフェクト領域 [P] からなるインゴットは、インゴットの引上げ速度を V (mm/分) とし、シリコン融液とシリコンインゴットの固液界面近傍におけるインゴット鉛直方向の温度勾配を G ($^{\circ}\text{C}/\text{mm}$) とするとき、熱酸化処理をした際にリング状に発生する O I S F (Pバンド) がウェーハ中心部で消滅し、かつ L/D (Bバンド) を発生しない領域の V/G ($\text{mm}^2/\text{分} \cdot ^{\circ}\text{C}$) の範囲内で作られる。

【0006】

無欠陥のシリコンウェーハを製造するためには、軸方向及び径方向の点欠陥濃度分布を制御することが重要であることから、従来、インゴット内の熱処理によって生じた2次欠陥、即ち凝集した欠陥分布を測定するためには次の方法が採られていた。先ず軸方向及び径方向の点欠陥濃度分布評価には無欠陥領域が形成される結晶引上げ条件でシリコン単結晶インゴットを作製する。次いでインゴットを軸方向にスライスしてサンプルを作製する。次にこのサンプルをミラーエッチングした後、窒素又は酸化性雰囲気下で 800°C で4時間熱処理し、更に続いて 1000°C で16時間熱処理する。この熱処理したサンプルを銅デコレーション (copper-decoration)、セコエッチング (secco-etching)、X線トポグラフィ像 (X-Ray Topography) 分析、ライフタイム (lifetime) 測定等の方法により測定する。図7及び図8に示すように、上記熱処理により酸素析出物がインゴット内に出現するため、この酸素析出物から各領域及び各境界を識別、判別していた。ここで図7は、無欠陥のシリコン単結晶インゴットを作製可能なホットゾーンを有する結晶引上げ装置で引上げ速度を高速から低速に変化させて作製された領域 [V]、領域 [Pv]、領域 [Pi] 及び領域 [I] を含むサンプルに酸素析出熱

処理した場合の再結合ライフタイムの面内分布を示す図であり、図8は図7のA-A線断面における再結合ライフタイムを示す図である。

【0007】

【特許文献1】

米国特許第6,045,610号明細書

【特許文献2】

特開平11-1393号公報

【特許文献3】

特開2001-102385号公報

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記測定方法の場合、再結合ライフタイムの測定値がサンプル内の酸素濃度、酸素析出熱処理条件に著しく依存することが知られている。例えば、インゴット内に固溶する酸素濃度が低濃度である場合、酸素析出熱処理によって形成される酸素析出物の密度は、酸素濃度が高濃度に固溶するサンプルと比較して低密度であることから、再結合ライフタイムの測定値の差分値が小さくなる。

このように低酸素濃度、高酸素濃度において、領域[Pv]と領域[Pi]との境界領域を明確にすることができない問題があった。

更に、酸素析出熱処理には長時間の熱処理が必要なだけでなく、熱処理条件によってインゴット内の酸素析出に影響を与えることから点欠陥領域の境界領域が領域[Pv]又は領域[Pi]のいずれかの領域側にシフトすることになる。従って、本来の点欠陥領域を識別、判別することが困難となっていた。

【0009】

本発明の目的は、インゴットに固溶する酸素濃度に依存することなくインゴット内の領域[Pv]及び領域[Pi]並びにこれらの境界を高い精度でかつ短時間に識別する、シリコン単結晶インゴットの点欠陥分布を測定する方法を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】

請求項1に係る発明は、図1に示すように、(a) シリコン融液から引上げ速度を変えて引上げられたシリコン単結晶インゴットを軸方向に単結晶インゴット中心軸を含むように切断して、領域[V]、領域[Pv]、領域[Pi]及び領域[I]を含む測定用サンプルを作製する工程と、(b) 測定用サンプルをインゴット中心軸に対して対称となるように2分割して第1及び第2サンプルを作製する工程と、(c) 第1遷移金属が1～1000ppmの濃度で溶解している第1遷移金属溶液を第1サンプルの表面に塗布して金属汚染する工程と、(d) 第1遷移金属と異なる第2遷移金属が1～1000ppmの濃度で溶解している第2遷移金属溶液を第2サンプルの表面に塗布して金属汚染する工程と、(e) 金属汚染された第1及び第2サンプルをアルゴン、窒素、酸素、水素、又はそれらの混合ガス雰囲気下、600℃～1150℃で0.5時間～30時間熱処理して第1及び第2サンプル表面にそれぞれ塗布した第1及び第2遷移金属をサンプル内部に拡散させる拡散熱処理工程と、(f) 熱処理された第1及び第2サンプル全体における再結合ライフタイムをそれぞれ測定する工程と、(g) 上記(f)工程の測定結果の鉛直方向の測定値を重ね合わせる工程と、(h) 上記(g)工程の測定結果から、領域[Pi]と領域[I]の境界及び領域[V]と領域[Pv]の境界をそれぞれ規定する工程とを含むシリコン単結晶インゴットの点欠陥分布を測定する方法である。

但し、領域[V]は空孔型点欠陥が優勢であって過剰な空孔が凝集した欠陥を有する領域、領域[Pv]は空孔型点欠陥が優勢であって空孔が凝集した欠陥を有しない領域、領域[Pi]は格子間シリコン型点欠陥が優勢であって格子間シリコンが凝集した欠陥を有しない領域及び領域[I]は格子間シリコン型点欠陥が優勢であって格子間シリコンが凝集した欠陥を有する領域である。

【0011】

請求項1に係る発明では、高い精度で領域[V]と領域[Pv]の境界を規定する第1遷移金属の再結合ライフタイム分布と、高い精度で領域[Pi]と領域[I]の境界を規定する第2遷移金属の再結合ライフタイム分布を組み合わせることで、インゴット内に固溶する酸素濃度に依存することなく、高い精度でかつ短

時間に領域 [Pv] 及び領域 [Pi] 並びにこれらの境界を規定する。

【0012】

請求項 2 に係る発明は、請求項 1 に係る発明であって、第 1 遷移金属が Cu 又は Fe であって、第 2 遷移金属が Ni 又は Co である測定方法である。

請求項 2 に係る発明では、上記第 1 及び第 2 遷移金属のうち、第 1 遷移金属を Cu、第 2 遷移金属を Ni の組合わせにすると、領域 [Pv] 及び領域 [Pi] の再結合ライフタイムが顕著に異なるため、領域 [Pv] 及び領域 [Pi] の境界をより明確に判別できる。

【0013】

請求項 3 に係る発明は、請求項 1 に係る発明であって、(e)工程における第 1 遷移金属及び第 2 遷移金属の拡散熱処理を 600℃～1150℃で 0.5 時間～24 時間熱処理する測定方法である。

請求項 4 に係る発明は、請求項 1 に係る発明であって、(f)工程における再結合ライフタイム測定を LM-PCD (レーザ／マイクロ波光導電率減衰法) を用いて測定する測定方法である。

【0014】

請求項 5 に係る発明は、請求項 1 又は 2 に係る発明であって、第 2 サンプルに金属汚染させる第 2 遷移金属が Ni であるとき、(e)工程で熱処理された第 2 サンプル表面を選択エッチングする工程を更に含む測定方法である。

第 2 遷移金属が Ni の場合、第 2 サンプルに拡散熱処理を施すとサンプル表面には Ni シリサイドが形成される。この Ni シリサイドが形成されると、次に続く再結合ライフタイム測定を施す工程において、表面再結合速度の増加を招き、正確な数値が測定できない不具合を生じる。そのため、サンプル表面を選択エッチングして Ni シリサイドを除去する。

【0015】

【発明の実施の形態】

(1) 本発明の測定方法の対象となるインゴット

本発明の測定方法の対象となるインゴットは、シリコン融液から領域 [V]、領域 [Pv]、領域 [Pi] 及び領域 [I] を含むように V/G 比を制御して引上

げられる。

またこのインゴットはその酸素濃度が $8.0 \times 10^{17} \text{atoms/cm}^3 \sim 1.0 \times 10^{18} \text{atoms/cm}^3$ (旧 A S T M、以下同じ) の範囲にあるか、又はこのインゴットをスライスされたサンプルを窒素雰囲気下で 800°C で 4 時間熱処理し、更に続いて 1000°C で 16 時間熱処理した後に再結合ライフタイムを測定したときにこのサンプルにおける、領域 [Pv] と領域 [Pi] の境界を識別不能であるインゴットである。

【0016】

こうしたインゴットは、C Z 法又は磁場印加 C Z 法によりホットゾーン炉内のシリコン融液からボロンコフ (Voronkov) の理論に基づいて引上げられる。一般的に、C Z 法又は磁場印加 C Z 法によりホットゾーン炉内のシリコン融液からシリコン単結晶のインゴットを引上げたときには、シリコン単結晶における欠陥として、点欠陥 (point defect) と点欠陥の凝集体 (agglomerates: 三次元欠陥) が発生する。点欠陥は空孔型点欠陥と格子間シリコン型点欠陥という二つの一般的な形態がある。空孔型点欠陥は一つのシリコン原子がシリコン結晶格子で正常的な位置の一つから離脱したものである。このような空孔が凝集し空孔型欠陥を形成する。一方、格子間シリコンが凝集し格子間シリコン型欠陥を形成する。

【0017】

点欠陥は一般的にシリコン融液 (溶融シリコン) とインゴット (固状シリコン) の間の接触面で導入される。しかし、インゴットを継続的に引上げることによって接触面であった部分は引上げとともに冷却していく。冷却の間、空孔又は格子間シリコンは拡散や対消滅反応をする。約 1100°C まで冷却した時点での過剰な点欠陥が空孔型欠陥の凝集体 (vacancy agglomerates) 又は格子間シリコン型欠陥の凝集体 (interstitial agglomerates) を形成する。言い換えれば、過剰な点欠陥が凝集体を形成して発生する三次元構造である。

空孔型欠陥の凝集体は前述した C O P の他に、L S T D (Laser Scattering Tomograph Defects) 又は F P D (Flow Pattern Defects) と呼ばれる欠陥を含み、格子間シリコン型欠陥の凝集体は前述した L / D と呼ばれる欠陥を含む。F P D とは、インゴットをスライスして作製されたシリコンウェーハを 30 分間セコ

エッチング (Secco etching、 $\text{HF} : \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7(0.15\text{mol/l}) = 2 : 1$ の混合液によるエッチング) したときに現れる特異なフローパターンを呈する痕跡の源であり、LSTDとは、シリコン単結晶内に赤外線を照射したときにシリコンとは異なる屈折率を有し散乱光を発生する源である。

【0018】

ボロンコフの理論は、欠陥の数が少ない高純度インゴットを成長させるために、インゴットの引上げ速度を V (mm/分)、シリコン融液とシリコンインゴットの固液界面近傍の温度勾配を G ($^{\circ}\text{C}/\text{mm}$) とするとき、 V/G ($\text{mm}^2/\text{分} \cdot ^{\circ}\text{C}$) を制御することである。この理論では、図2に示すように、 V/G をよこ軸にとり、空孔型欠陥濃度と格子間シリコン型欠陥濃度を同一のたて軸にとって、 V/G と点欠陥濃度との関係を図式的に表現し、空孔領域と格子間シリコン領域の境界が V/G によって決定されることを説明している。より詳しくは、 V/G 比が臨界点 $(V/G)_c$ 以上では空孔濃度が上昇したインゴットが形成される反面、 V/G 比が臨界点 $(V/G)_c$ 以下では格子間シリコン濃度が上昇したインゴットが形成される。図2において、[I] は格子間シリコンが優勢であって格子間シリコンが凝集した欠陥を有する領域 ($(V/G)_1$ 以下) を示し、[V] は空孔が優勢であって空孔が凝集した欠陥を有する領域 ($(V/G)_2$ 以上) を示し、[P] は空孔型欠陥の凝集体及び格子間シリコン型欠陥の凝集体が存在しないパーフェクト領域 ($(V/G)_1 \sim (V/G)_2$) を示す。領域 [P] に隣接する側の領域 [V] との境界には OISF 核を形成する P バンド領域 ($(V/G)_2 \sim (V/G)_3$) が存在する。P バンド領域は微小な板状析出物が存在し、酸化性雰囲気下での熱処理で OISF (積層欠陥) が形成される。また領域 [P] に隣接する側の領域 [I] の境界には B バンド領域 ($(V/G)_4 \sim (V/G)_1$) が存在する。B バンド領域とは、格子間シリコンの凝集体が核となり熱処理によって酸素析出が高濃度に発生している領域である。

【0019】

このパーフェクト領域 [P] は更に領域 [Pi] と領域 [Pv] に分類される。[Pi] は V/G 比が上記 $(V/G)_1$ から臨界点までの領域であり、格子間シリコンが優勢であって凝集した欠陥を有しない領域である。[Pv] は V/G 比が臨

界点から上記 $(V/G)_2$ までの領域であり、空孔が優勢であって凝集した欠陥を有しない領域である。即ち、 $[Pi]$ は領域 $[I]$ に隣接し、かつ侵入型転位を形成し得る最低の格子間シリコン濃度未満の格子間シリコン濃度を有する領域であり、 $[Pv]$ は領域 $[V]$ に隣接し、かつOISF核を形成し得る最低の空孔濃度未満の空孔濃度を有する領域である。

従って、本発明の測定方法の対象となるインゴットは、領域 $[V]$ 、領域 $[Pv]$ 、領域 $[Pi]$ 及び領域 $[I]$ を含むためには、 V/G 比が上記 $(V/G)_4$ 以下から臨界点、 $(V/G)_3$ 以上とそれぞれの領域を含むように制御されて引上げられることになる。

(2) 本発明の測定方法

次に図1及び図3に基づいて本発明の測定方法を説明する。

図1に示すように、先ずテストインゴットから測定用サンプルを作製する（工程(a)）。即ち、CZ法又は磁場印加CZ法に基づく引上げ装置の石英るつぼに貯留されたシリコン融液からインゴットを引上げる。このとき上述した領域 $[V]$ 、領域 $[Pv]$ 、領域 $[Pi]$ 及び領域 $[I]$ がインゴットの軸方向に含むように、インゴットの引上げ速度 V （mm/分）を高速（トップ側）から低速（ボトム側）又は低速（ボトム側）から高速（トップ側）に速度を変えて引上げる。

【0020】

図3に示すように、テストで得られたインゴットを軸方向にインゴット中心軸を含むように切断し、かつミラーエッチングすることにより、 $500\sim 2000\mu m$ の厚さを有する、表面が鏡面化した測定用サンプルが作られる（図3（a）及び図3（b））。この測定用サンプルには領域 $[V]$ 、領域 $[Pv]$ 、領域 $[Pi]$ 及び領域 $[I]$ がそれぞれ含まれる。図3（a）に示されるインゴットは、引上げ速度 V （mm/分）を高速（トップ側）から低速（ボトム側）に速度を変えて引上げたインゴットである。

【0021】

測定用サンプルに固溶する酸素濃度をFT-IR (Fourier transform infrared absorption spectroscopy)法により測定し、酸素濃度が $1.0\times 10^{18}\text{atoms/cm}^3$ 以上である場合には、窒素雰囲気下で 800°C で4時間熱処理し、更に続い

て1000℃で16時間熱処理する。この熱処理した測定用サンプルの再結合ライフタイムをLM-PCD法でサンプル全体にわたって測定する。図7は測定結果の一例である。図7に示すように、上記2段熱処理により酸素析出物が高密度にサンプル内に出現する。その濃度分布に応じて、サンプル全体が領域[V]、領域[Pv]、領域[Pi]及び領域[I]が明瞭に識別される。領域[V]内にはOISF核を形成するPバンド領域が存在し、領域[I]内にはBバンド領域が存在する。

【0022】

一方、測定用サンプルの酸素濃度が $1.0 \times 10^{18} \text{atoms/cm}^3$ 未満である場合には、上記と同様に測定用サンプルを熱処理して測定用サンプルの再結合ライフタイムの測定しても、図5に示すように、この再結合ライフタイムの測定結果からは、パーフェクト領域[P]が領域[Pv]であるか、又は領域[Pi]であるかを識別することができない。

【0023】

このため、本発明では、測定用サンプルを図3(b)の矢印に示す位置でインゴット中心軸に対して対称となるように2分割する(工程(b))。上記工程(b)により分割した測定用サンプルを、図3(c)に示すように、第1サンプル及び第2サンプルとする。

図1に戻って、第1遷移金属が1~1000ppmの濃度で溶解している第1遷移金属溶液を第1サンプルの表面に塗布してこの第1サンプルを金属汚染する(工程(c))。第1遷移金属としてはCu、Feが好ましい。第1遷移金属溶液は第1遷移金属が1~1000ppm、好ましくは1~100ppmの濃度で溶解している溶液である。特にCu又はFeが10~100ppmの濃度で溶解している原子吸光用標準溶液が入手が可能でかつ濃度精度に優れるため好ましい。塗布方法としては、スピンコート法、ディッピング法が挙げられる。第1遷移金属溶液の濃度が下限値未満では、各領域の境界が十分に判別できず、再結合ライフタイムを高精度に測定することができない。また上限値を越えるとサンプルの表面及び裏面に遷移金属が拡散して表裏面の近傍で金属シリサイド(析出物)を形成することから、サンプル内部(結晶中)に深いエネルギー準位である再結合中

心を形成することができない。

【0 0 2 4】

第1遷移金属と異なる第2遷移金属が1～1 0 0 0 p p mの濃度で溶解している第2遷移金属溶液を第2サンプルの表面に塗布してこの第2サンプルを金属汚染する（工程(d））。第2遷移金属としてはN i、C oが好ましい。第2遷移金属溶液は第2遷移金属が1～1 0 0 0 p p m、好ましくは1～1 0 0 p p mの濃度で溶解している溶液である。特にN i又はC oが1 0～1 0 0 p p mの濃度で溶解している原子吸光用標準溶液が入手が可能でかつ濃度精度に優れるため好ましい。塗布方法は上記第1遷移金属の塗布方法と同様の方法を使用する。第2遷移金属溶液の濃度が下限値未満では、各領域の境界が十分に判別できず、再結合ライフタイムを高精度に測定することができない。また上限値を越えるとサンプルの表面及び裏面に遷移金属が拡散して表裏面の近傍で金属シリサイド（析出物）を形成することから、サンプル内部（結晶中）に深いエネルギー準位である再結合中心を形成することができない。

【0 0 2 5】

次に、第1及び第2サンプルをアルゴン、窒素、酸素、水素又はそれらの混合ガス雰囲気下、6 0 0℃～1 1 5 0℃で0. 5時間～3 0時間熱処理して、第1及び第2サンプル表面にそれぞれ塗布した第1及び第2遷移金属をサンプル全体に拡散させる（工程(e））。熱処理の方法として、0. 5～1 0℃/分の速度で昇温して6 0 0～1 1 5 0℃の温度で0. 5～3 0時間、好ましくは0. 5時間～2 4時間熱処理する。5～1 0℃/分の速度で昇温して9 0 0～1 0 0 0℃で1～2時間熱処理することがより好ましい。熱処理の時間及び温度が下限値未満では遷移金属が十分にサンプル内に拡散しない。また上限値を越えるとサンプルの表面及び裏面に遷移金属が拡散して表裏面の近傍で金属シリサイド（析出物）を形成することから、サンプル内部（結晶中）に深いエネルギー準位である再結合中心を形成することができない。

【0 0 2 6】

第2サンプルに汚染させた第2遷移金属がN iの場合、熱処理した第2サンプルの再結合ライフタイムを測定すると、図5に示すように、領域[P i]と領域[I

]の再結合ライフタイムが十分に増加せず、この領域間の境界を識別することができない。Niは第1遷移金属のCuやFeと比べて拡散係数が高いため熱処理によりサンプル表面近傍に析出しているためである。そこでNH₃とHFとCH₃OOHを含むエッチング液でサンプル表面をエッチングする。このエッチングにより表面近傍に存在するNiは除去される。この状態で再度、第2サンプルの再結合ライフタイムを測定すると、化学エッチング後では、領域[P_i]と領域[I]での再結合ライフタイムの増加が顕著であり、一方、領域[V]は、化学エッチング前後での再結合ライフタイムに変化がないことが判る。

【0027】

次に、熱処理された第1及び第2サンプルについて遷移金属の再結合ライフタイムの測定を行う(工程(f))。測定にはLM-PCD(レーザ/マイクロ波光導電率減衰法)が好ましい。LM-PCDによりサンプル全体にわたって再結合ライフタイムを定量化する。第1及び第2サンプルの再結合ライフタイムを図4にそれぞれ示す。図4より明らかなように、第1サンプルは再結合ライフタイムが最も低い領域は、領域[P_i]であり、最も高いのは領域[P_v]である。第2サンプルでは再結合ライフタイムが最も低い領域は、領域[P_v]であり、最も高いのは領域[P_i]である。

【0028】

第1及び第2サンプルの再結合ライフタイムを測定し、この測定結果を鉛直方向に分布を重ね合わせる(工程(g))。第1遷移金属にCuを、第2遷移金属にNiを用い、第2サンプルに選択エッチングを施した第1及び第2サンプルの再結合ライフタイムを測定し、鉛直方向に分布の重ね合わせを行った結果を図6に示す。図6において、それぞれよこ軸はサンプルを切断する前のインゴットの軸方向に相当する。

【0029】

Cuが拡散した第1サンプルの場合は領域[P_v]の再結合ライフタイムがその他の点欠陥領域と比較して高い。一方、Niが拡散した第2サンプルの場合は、再結合ライフタイムが最も高い領域は領域[P_i]であることが判る。従って、遷移金属の種類と点欠陥領域の再結合ライフタイム依存性から領域[P_v]及

び領域 [Pi] を識別することができる。

【0030】

結晶の同一部位から作製されたサンプルにNi及びCuをそれぞれのサンプルに表面汚染し拡散処理後の再結合ライフタイム分布を測定することにより遷移金属の種類によって各種点欠陥領域での再結合ライフタイムが顕著に異なる性質を利用して領域[Pv]及び領域[Pi]の識別を実現できる。

【0031】

このように本発明の測定方法では、インゴット内に固溶する酸素を測定対象とした識別方法ではないため、インゴット内に固溶する酸素濃度に依存することがない。また酸素析出熱処理条件に左右されることがないため、高い精度で識別することができる。

【0032】

【発明の効果】

以上述べたように、本発明のシリコン単結晶インゴットの点欠陥分布の測定方法は、先ずシリコン融液から引上げ速度を変えて引上げられたシリコン単結晶インゴットを軸方向に単結晶インゴット中心軸を含むように切断して、領域[V]、領域[Pv]、領域[Pi]及び領域[I]を含む測定用サンプルを作製する。この測定用サンプルをインゴット中心軸に対して対称となるように2分割して第1及び第2サンプルを作製する。次いで、第1遷移金属が1～1000ppmの濃度で溶解している第1遷移金属溶液を第1サンプルの表面に塗布して金属汚染する。第1遷移金属と異なる第2遷移金属が1～1000ppmの濃度で溶解している第2遷移金属溶液を第2サンプルの表面に塗布して金属汚染する。次に、金属汚染された第1及び第2サンプルをアルゴン、窒素、酸素、水素、又はそれらの混合ガス雰囲気下、600℃～1150℃で0.5時間～30時間熱処理して第1及び第2サンプル表面にそれぞれ塗布した第1及び第2遷移金属をサンプル内部に拡散させる。次に、熱処理された第1及び第2サンプル全体における再結合ライフタイムをそれぞれ測定する。上記測定結果の鉛直方向の測定値を重ね合わせ、その結果から、領域[Pi]と領域[I]の境界及び領域[V]と領域[Pv]の境界をそれぞれ規定する。これらの工程を経ることにより、インゴッ

ト内の領域 [Pv] 及び領域 [Pi] 並びにこれらの境界を高い精度でかつ短時間に識別することができる。本発明の測定方法により領域 [Pv] 及び領域 [Pi] を明確に判別できることから、従来無欠陥シリコン単結晶を製造する際に問題となっていた V/G 制御を精密に制御することができ、無欠陥シリコン単結晶の安定した量産を実現できる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の測定方法における測定用サンプルに関するフローチャート。

【図 2】

ポロンコフの理論に基づいた、V/G をよこ軸にとり、空孔型点欠陥濃度と格子間シリコン型点欠陥濃度を同一のたて軸にとって、V/G と点欠陥濃度との関係を示す図。

【図 3】

インゴットから第 1 及び第 2 サンプルを作製する状況を示す図。

【図 4】

無欠陥のシリコン単結晶インゴットを作製可能なホットゾーンを有する結晶引上げ装置で作製された領域 [V]、領域 [Pv]、領域 [Pi] 及び領域 [I] を含む第 1 及び第 2 サンプルに拡散熱処理した場合の再結合ライフタイムの面内分布を示す図。

【図 5】

低酸素濃度の第 2 サンプルを LM-PCD 法により測定したときのエッチング前後におけるサンプル全体の Ni の再結合ライフタイムを示す図。

【図 6】

低酸素濃度の第 1 及び第 2 サンプルを LM-PCD 法により測定し、得られた再結合ライフタイムを鉛直方向に重ね合わせた再結合ライフタイム分布を示す図。

【図 7】

無欠陥のシリコン単結晶インゴットを作製可能なホットゾーンを有する結晶引上げ装置で作製された領域 [V]、領域 [Pv]、領域 [Pi] 及び領域 [I] を

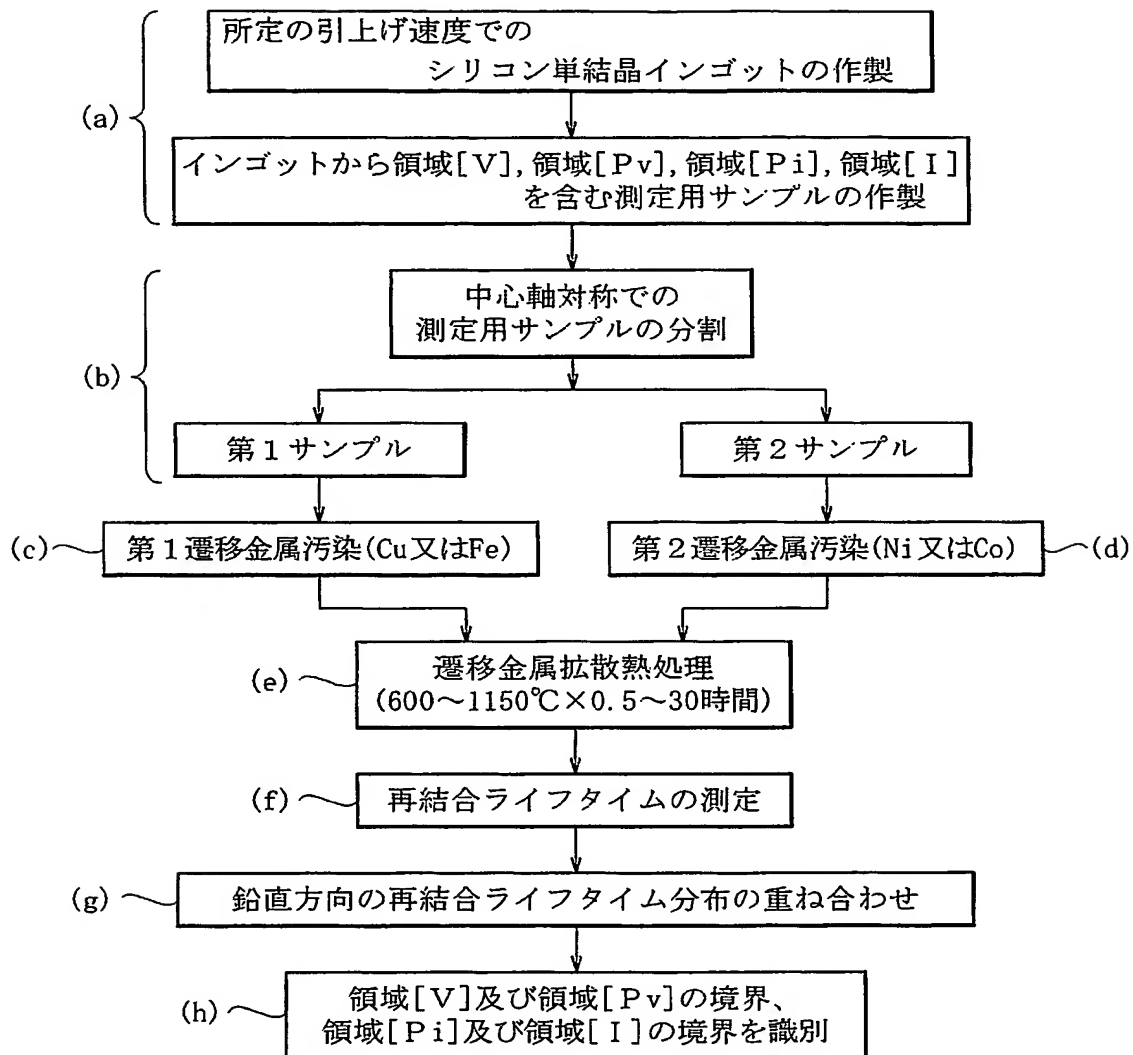
含むサンプルに析出熱処理した場合の再結合ライフタイムの面内分布を示す図。

【図 8】

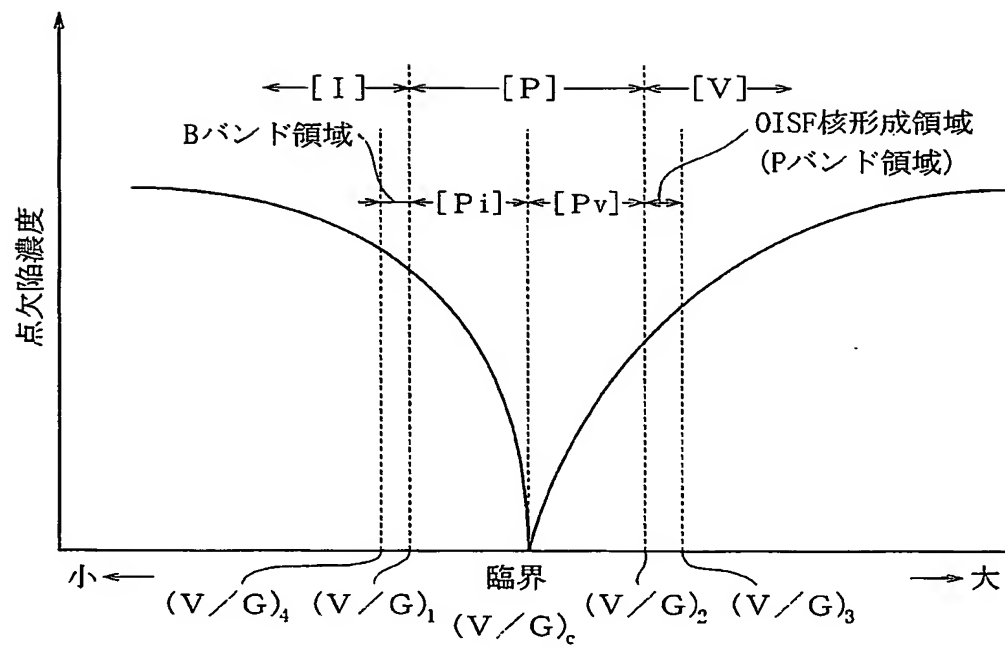
図 7 の A - A 線断面における再結合ライフタイムを示す図。

【書類名】 図面

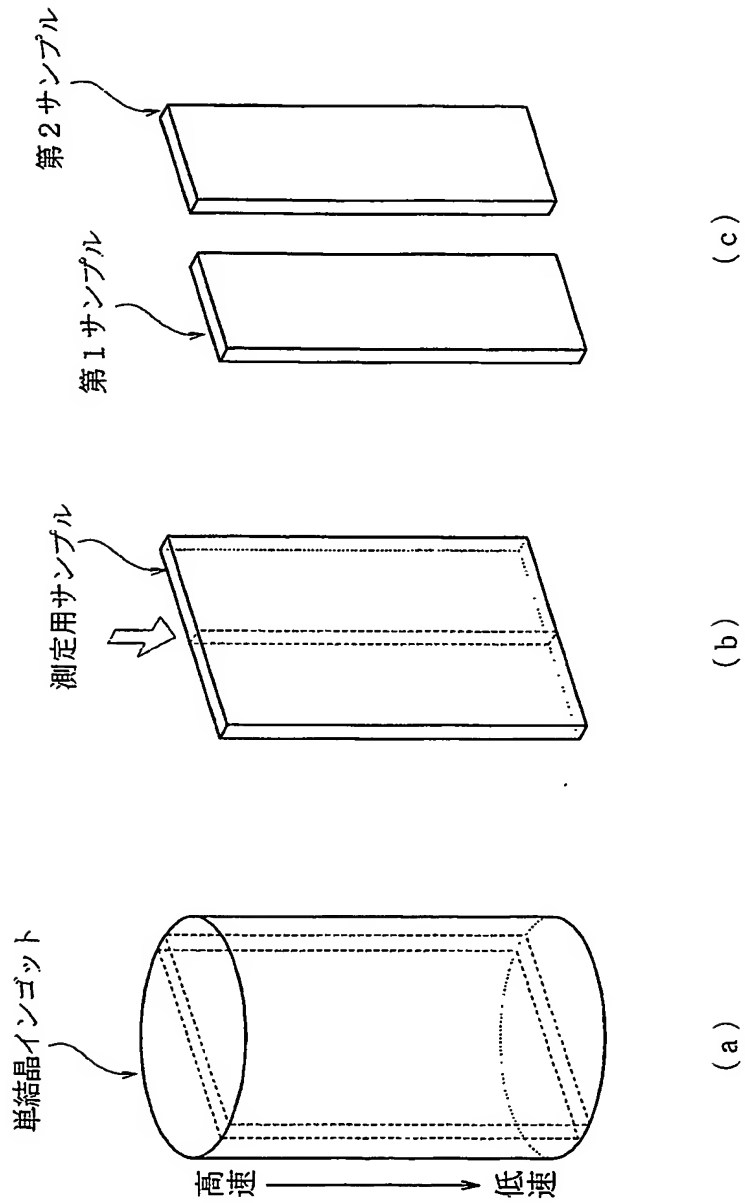
【図 1】



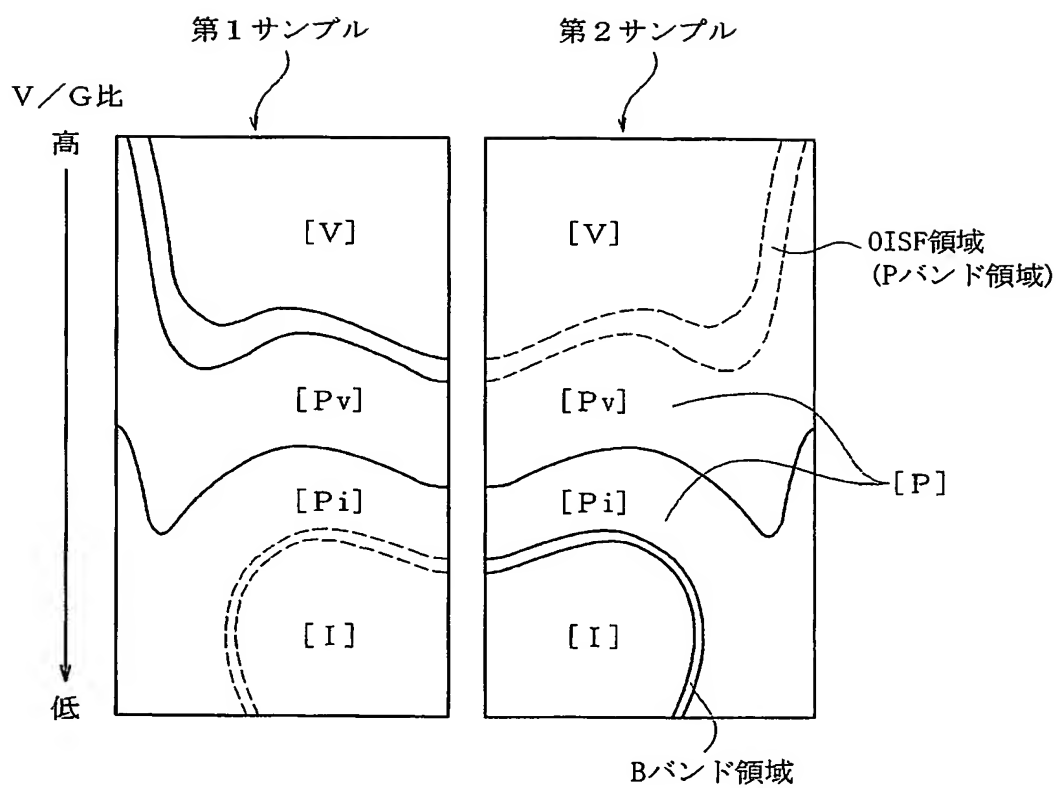
【図 2】



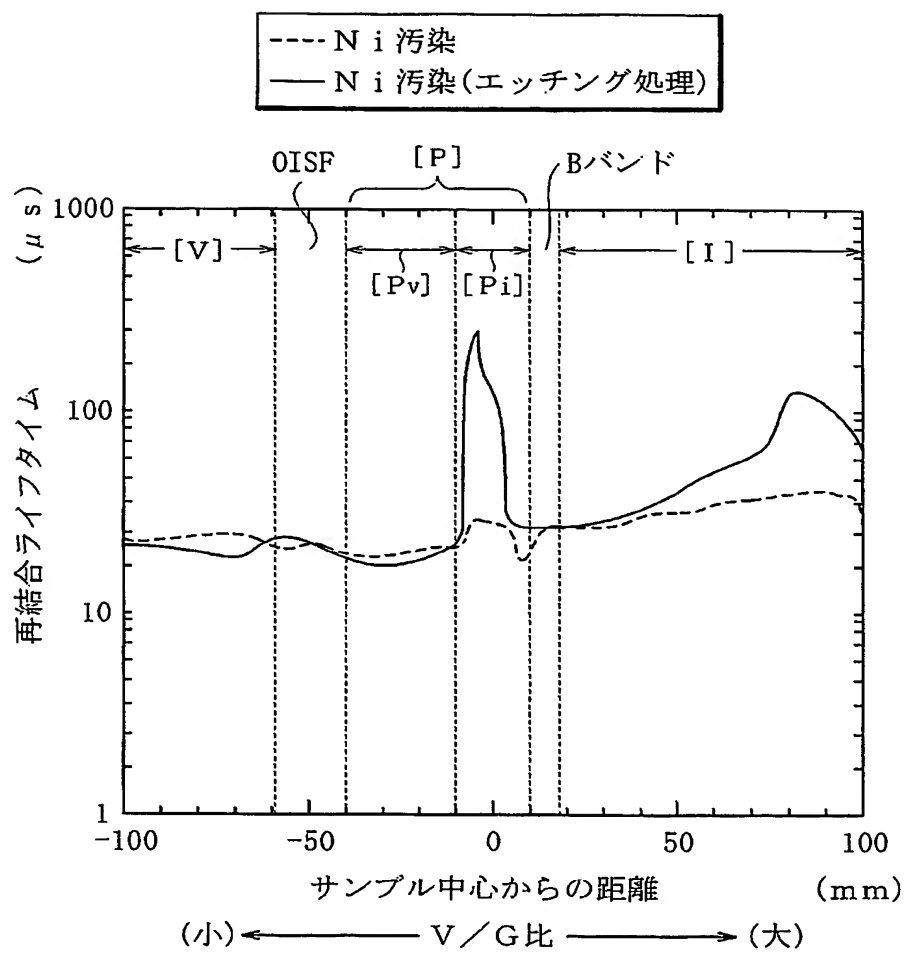
【図 3】



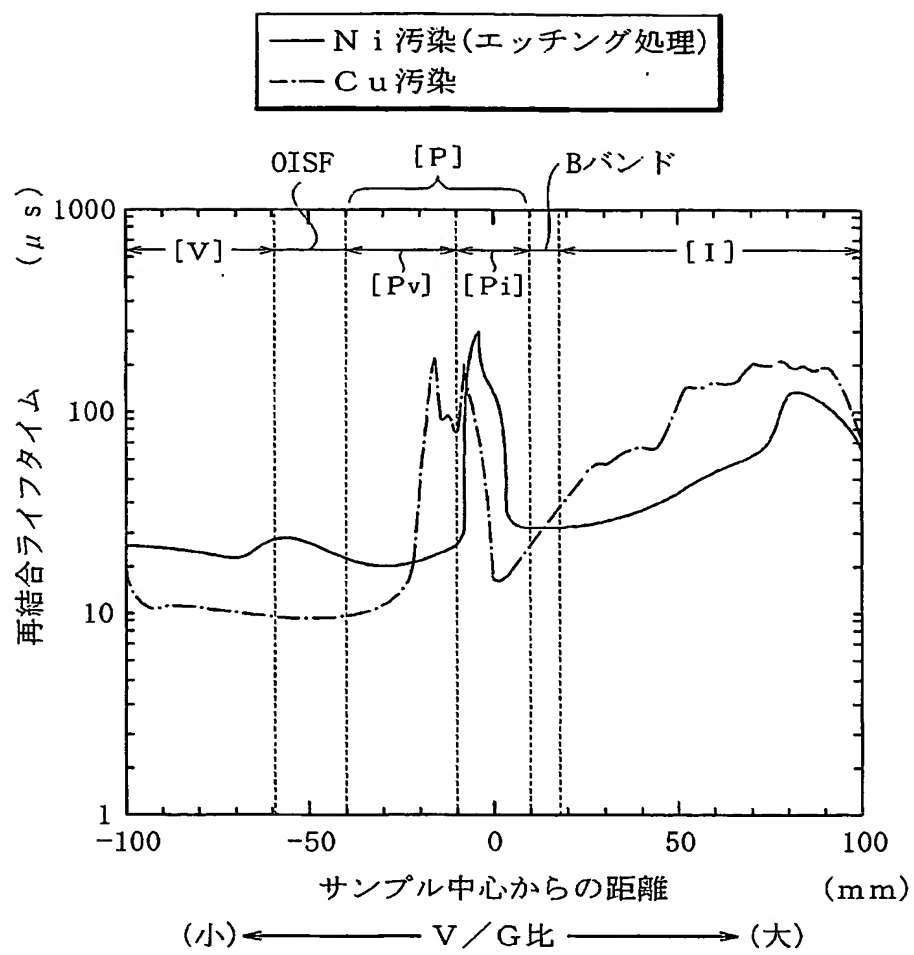
【図 4】



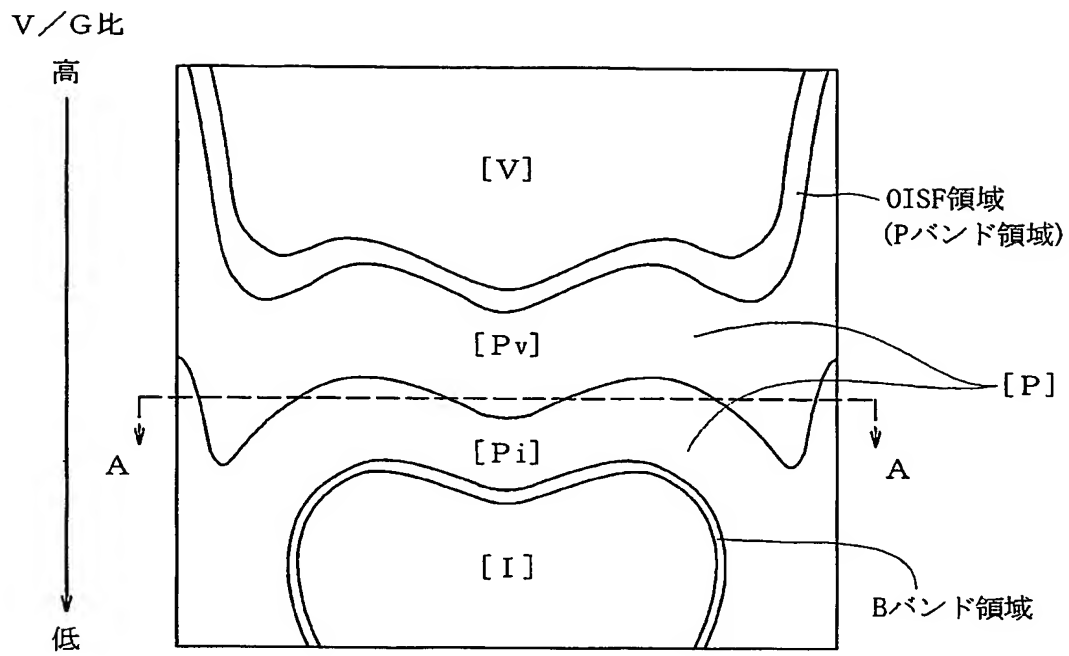
【図 5】



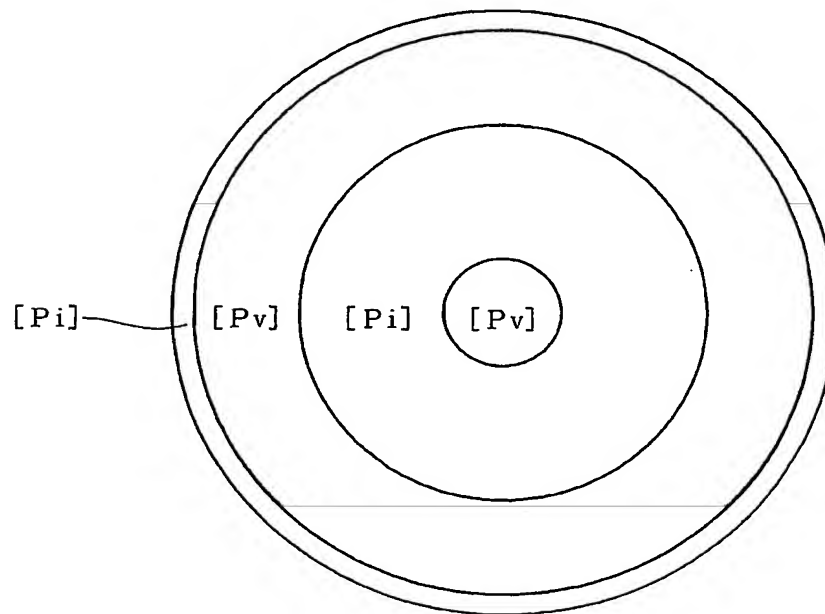
【図6】



【図 7】



【図 8】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 インゴットに固溶する酸素濃度に依存することなく領域 [Pv] 及び領域 [Pi] 並びにこれらの境界を高い精度でかつ短時間に識別する。

【解決手段】 単結晶インゴットを軸方向にインゴット中心軸を含むように切断して、領域 [V]、領域 [Pv]、領域 [Pi] 及び領域 [I] を含む測定用サンプルとし、中心軸に対して対称となるように2分割して第1及び第2サンプルを作製する。第1遷移金属を第1サンプルの表面に金属汚染し、第1遷移金属と異なる第2遷移金属を第2サンプルの表面に金属汚染する。金属汚染された第1及び第2サンプルを熱処理して第1及び第2遷移金属をサンプル内部に拡散させる。第1及び第2サンプル全体における再結合ライフタイムをそれぞれ測定し、測定結果の鉛直方向の測定値を重ね合わせる。重ね合わせた結果から、領域 [Pi] と領域 [I] の境界及び領域 [V] と領域 [Pv] の境界をそれぞれ規定する。

【選択図】 図1

特願 2 0 0 2 - 3 0 4 4 1 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[3 0 2 0 0 6 8 5 4]

1. 変更年月日

2 0 0 2 年 1 月 3 1 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都港区芝浦一丁目 2 番 1 号

氏 名

三菱住友シリコン株式会社